

DOCKET NO.: 280953US0PCT

1020-1000-1000-1000-1000

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kosuke WATANABE, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/06714

INTERNATIONAL FILING DATE: May 12, 2004

FOR: POLYCHLOROPRENE LATEX COMPOSITION AND PROCESS FOR
PRODUCING THE SAME**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2003-136182	14 May 2003
Japan	2003-144332	22 May 2003
Japan	2004-121135	16 April 2004

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/06714. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

04. 6. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 1 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 3 6 1 8 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 3 6 1 8 2]

REC'D 22 JUL 2004	
WIPO	PCT

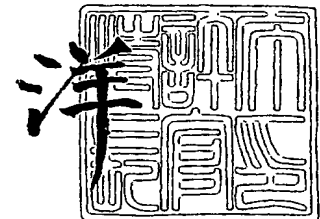
出 願 人 電 気 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 5 8 9 2 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 A103180

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 36/18

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県西頸城郡青海町青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内

 【氏名】 渡邊 浩佑

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県西頸城郡青海町青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内

 【氏名】 大勢 元博

【特許出願人】

 【識別番号】 000003296

 【氏名又は名称】 電気化学工業株式会社

 【代表者】 晝間 敏男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 028565

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリクロロプレン系ラテックス組成物、及び製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 クロロプレン単独、またはクロロプレン及びクロロプレンと共重合可能な単量体を、ポリビニルアルコールとノニオン型乳化剤の存在下で乳化重合することを特徴とするポリクロロプレン系ラテックス組成物

【請求項 2】 クロロプレンと共重合可能な単量体としてエチレン性不飽和カルボン酸を用いる請求項 1 に記載のポリクロロプレン系ラテックス組成物

【請求項 3】 ポリビニルアルコールとしてケン化度が 75～90 モル%のポリビニルアルコールを使用する請求項 1 または 2 に記載のポリクロロプレン系ラテックス組成物

【請求項 4】 固形分が 57～70 質量%である請求項 1～3 に記載のポリクロロプレン系ラテックス組成物

【請求項 5】 クロロプレン単独、またはクロロプレン及びクロロプレンと共重合可能な単量体を、ポリビニルアルコールとノニオン型乳化剤の存在下で乳化重合することを特徴とするポリクロロプレン系ラテックス組成物の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低粘度なノニオン系のポリクロロプレン系ラテックスに関するものである。該ポリクロロプレン系ラテックスはノニオン型でありながら低粘度であるために、スプレー塗布用にも供することができる、高固形分化が図り易い等のメリットがあり、水系接着剤の原料として好適に用い得る。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリクロロプレン系ラテックスとしては、ロジン酸を乳化剤として用いたアニオン型ラテックスが良く知られている。しかしながら、アニオン型ラテックスでは水系接着剤の原料として用いた場合、化学的、機械的安定性に難点があった。そのために特殊スルホン酸塩を乳化剤として用いたアニオン型ラテックス

も開発されている（例えば特許文献1参照。）が、この場合、ラテックスが酸性であるためにpHの低下が大きい点や、金属の腐食に対する懸念等の問題点が残されていた。

【0003】

【特許文献1】 接着の技術，P14～19，Vol. 21，No. 4（2002）（第17頁2. 2. 2. 2項）

【0004】

ポリビニルアルコール（以下PVAと称す）を乳化／分散剤として用いたノニオン型ポリクロロプレン系ラテックスも提案されている（特許文献2または3参照。）が、その場合は上述の問題点はない。しかしながら、これらのラテックスの場合、上述の化学的、機械的安定性、pHの低下等の問題は解決できる反面、ラテックス自身の粘度が高くなるために塗工方法に制限がある、濃縮による高固形分化が困難である等の問題点が残されていた。

【0005】

【特許文献2】 特開2000-303043号公報（第2頁；請求項1～2、第3～5頁；実施例1～6）

【0006】

【特許文献3】 特開2002-53703号公報（第2頁；請求項1～2、第4～7頁；実施例1～6）

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる現状を鑑み、化学的、機械的安定性に優れ、pHが中性付近で安定し、かつ低粘度のノニオン型のポリクロロプレン系ラテックス組成物を提供するものである。

また、低粘度化の副次効果として、高固形分化されたノニオン型ポリクロロプレン系ラテックス組成物を与えるものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、クロロプレン単

独、またはクロロプレン及びクロロプレンと共重合可能な単量体を、ポリビニルアルコールとノニオン型乳化剤の存在下で乳化重合することにより、化学的、機械的安定性に優れ、pHの低下も少なく、かつ低粘度のノニオン型ポリクロロプレン系ラテックス組成物を与えることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち本発明は、クロロプレン単独、またはクロロプレン及びクロロプレンと共重合可能な単量体を、ポリビニルアルコールとノニオン型乳化剤の存在下で乳化重合することを特徴とするポリクロロプレン系ラテックス組成物である。

また、クロロプレン単独、またはクロロプレン及びクロロプレンと共重合可能な単量体を、ポリビニルアルコールとノニオン型乳化剤の存在下で乳化重合することを特徴とするポリクロロプレン系ラテックス組成物の製造方法である。

【0010】

以下本発明を詳細に説明する。本発明で云うクロロプレンとは、2-クロロ-1, 3-ブタジエンのことであり、アセチレンやブタジエンを経由して合成することが出来る。

【0011】

本発明におけるクロロプレンと共重合可能な単量体としては、例えば、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-クロロ-1, 3-ブタジエン、ブタジエン、イソプレン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸又はそのエステル類、メタクリル酸又はそのエステル類等が挙げられ、必要に応じて2種類以上用いても構わない。

特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸に代表される不飽和カルボン酸を共重合させることは接着力の点から好ましい。クロロプレンとの共重合性の観点からは、特にメタクリル酸の共重合がより好ましい。

【0012】

また本発明におけるクロロプレンと共重合可能な単量体の使用量は特に限定するものではないが、ポリクロロプレンの特性保持の観点から、クロロプレン100質量部あたり50重量部以下が好ましい。

特に一定量の不飽和カルボン酸の共重合は、接着力へ寄与するばかりでなく、

乳化重合中の乳化安定性も改善することから、特に好ましいが、その場合、その添加量はクロロプレン 100 質量部あたり 10 質量部以下が好ましく、より好ましくは 0.2～5 質量部である。更に好ましくは 0.5～3.5 質量部であり、特に好ましくは 0.7～2.0 質量部である。不飽和カルボン酸の添加量が少な過ぎると接着力への寄与が充分ではなく、逆に多すぎる場合は乳化状態が不安定になる。

【0013】

本発明におけるポリビニルアルコール（以下 PVA）は特に制限されるものではないが、ケン化度 60～98 モル%の範囲のものが好ましい。より好ましくはケン化度 75～95 モル%であり、更に好ましくはケン化度 75～90 モル%である。

PVA の重合度は、重合度 200～3000 の範囲のものが好ましく、更に好ましくは重合度 200～700 である。

PVA がこの範囲であれば、重合操作が安定に行え、得られたラテックスの安定性が優れ、高濃度で安定なラテックスを得ることができる。

また、必要に応じて他の単量体を共重合した様な PVA も使用することができる。共重合型の例としてはアクリルアミドとの共重合体等が例示される。

【0014】

本発明におけるノニオン型乳化剤としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル等が上げられる。

【0015】

本発明における PVA 及びノニオン型乳化剤の添加量は、特に限定するものではないが、クロロプレン 100 質量部に対し、合計で 1～10 質量部が好ましく、より好ましくは 2～6 質量部である。更に好ましくは 3.0～5.0 質量部である。PVA 及びノニオン型乳化剤の添加量が 1 質量部未満の場合には、乳化力が充分でなく、重合反応中に凝集物の発生が頻発し易い。また 10 質量部を越えると重合反応中の増粘や、異常発熱など製造を困難としたり、接着物性を大きく

損なう場合がある。

【0016】

また、PVAとノニオン型乳化剤の添加比率は、特に限定するものではないが、質量比でPVA/ノニオン型乳化剤=75/25~5/95範囲が好ましく、より好ましくは50/50~10/90の範囲である。

【0017】

本発明では、トルエン不溶の重合体であるゲルの含有率や、ポリクロロプレンの分子量を調節する目的で連鎖移動剤を使用することができるが、用いる連鎖移動剤の種類は特に限定されるものではなく、通常クロロプレンの乳化重合に使用されるものが使用できる。例えばn-ドデシルメルカプタンやtert-ドデシルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドやジエチルキサントゲンジスルフィド等のジアルキルキサントゲンジスルフィド類、ヨードホルム等の公知の連鎖移動剤を使用することができる。

【0018】

本発明におけるポリクロロプレン系ラテックスの重合温度は特に限定されるものではないが重合反応を円滑に行うために、重合温度を0~55℃とすることが好ましい。より好ましくは重合温度を30~50℃にすることで、重合を円滑に進ませることが出来る。

0℃より低い場合、水の凍結の懸念があり、55℃よりも高い場合はクロロプレンの揮発が多くなりその対策が必要である。

【0019】

重合の開始剤としては、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、第3-ブチルヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物などが好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

重合温度を20℃以下に設定した場合には、亜硫酸ソーダ、硫酸第1鉄、アントラキノンβスルホン酸ソーダ、ロンガリット、アスコルビン酸、ホルムアミジンスルフィン酸等を併用して、所謂レドックス系開始剤として使用した方が重合が円滑に進む場合も多い。

【0020】

本発明のポリクロロブレン系ラテックスの最終重合率は、特に限定するものではなく、任意に調節することができる。その際には重合停止剤（重合禁止剤）により重合を停止すれば良い。重合停止剤は特に限定するものでなく、例えば、2, 6-ターシャリーブチルー4-メチルフェノール、フェノチアジン、ヒドロキシアミン等、一般的な重合停止剤が使用できる。

その際、未反応のモノマーは脱モノマー操作によって除去されるが、その方法は特に限定されるものではない。

【0021】

また、本発明のポリクロロブレン系ラテックス組成物の固形分は特に限定されるものではなく、濃縮あるいは、水等の添加により希釈することで、固形分濃度を必要な濃度に制御することができる。

ただし、水系接着剤の原料として使用する場合には、接着剤の乾燥速度を高める意味からも、濃縮により高固形分化することが望ましい。特に本発明のラテックス組成物は、これまでのノニオン型ラテックスに比べ低粘度であるが故に高固形分化が容易である点がメリットであり、濃縮による高固形分化を行うことが好ましい。

この際の濃縮の方法としては、減圧濃縮などがあるが、特に限定するものではない。一般的には、脱モノマーから濃縮まで、減圧下加熱して連続的に行うのが経済的である。

【0022】

本発明におけるポリクロロブレン系ラテックスの構造は、特に限定されるものではないが、重合温度、重合開始剤、連鎖移動剤、重合停止剤、最終重合率、脱モノマー、濃縮条件等を適切に選定、制御することで、固形分濃度、トルエン可溶部の分子量、トルエン不溶分（ゲル含有量）等を調整することが可能である。

初期接着力を重視する場合には、ポリクロロブレン系ラテックス中の重合体のゲル含有量を3～30質量％に調整することが好ましく、耐熱接着強度を重視する場合にはゲル含有量を30～70質量％に調整することが好ましい。

【0023】

本発明のポリクロロブレン系ラテックスにおいて、クロロブレンと共重合可能

な単量体として不飽和カルボン酸を用いた場合、ラテックスは、重合直後は酸性であるが、pH調整剤等でpHを自由に調整できる。ラテックスの安定性から考えて好ましいpHは、6～9である。

pH調整剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、りん酸3ナトリウム、りん酸水素2ナトリウム、りん酸3カリウム、りん酸水素2カリウム、クエン酸3カリウム、クエン酸水素2カリウム、クエン酸3ナトリウム、クエン酸水素2ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、4硼酸ナトリウム等の無機塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムやジエタノールアミン等の塩基性物質を挙げることができる。

pH調整剤の添加方法は特に制限を受けるものではなく、pH調整剤粉末を直接添加または水で任意の割合に希釈して添加することができる。

【0024】

本発明のポリクロロプレン系ラテックス組成物を水系接着剤として用いる場合には、初期接着力、耐水接着力、粘着保持時間等の特性をより実用的にバランスするために、粘着付与樹脂を添加することが好ましい。

水系接着剤に粘着付与樹脂を配合する場合、その種類は特に限定されるものではない。具体的には、ロジン樹脂、重合ロジン樹脂、 α -ピネン樹脂、 β -ピネン樹脂、テルペンフェノール樹脂、C5留分系石油樹脂、C9留分系石油樹脂、C5/C9留分系石油樹脂、DCPD系石油樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、クマロンインデン樹脂などが挙げられる。十分な初期接着力を得るためには、軟化点温度が50～160℃の樹脂が好ましい。

【0025】

粘着付与樹脂の添加方法は特に限定されるものではないが、プライマー中に樹脂を均一に分散させるために、水性エマルジョンとしてから添加することが好ましい。

さらに粘着付与樹脂の水性エマルジョンの製法には、トルエン等の有機溶剤に溶解させたものを乳化剤を用いて水中に乳化／分散させた後、有機溶剤を減圧しながら加熱して取り除く方法と、微粒子に粉碎して乳化／分散させる方法などがあるが、より微粒子のエマルジョンが作製できる前者が好ましい。

【0026】

本発明のポリクロロプレン系ラテックス組成物には、上述した以外にも、要求性能に合わせて、増粘剤、金属酸化物、充填剤、造膜助剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、加硫剤、加硫促進剤、消泡剤等を任意に添加することができる。

また、ポリイソシアネート化合物等からなる硬化剤との組合せで2液型接着剤としても使用し得る。

【0027】

本発明のラテックス組成物からなる接着剤の用途は特に限定されるものではなく、セメント、モルタル、スレート、布類、木材、合成ゴム素材、ポリウレタン系素材、ポリ塩化ビニル系素材、ポリオレフィン系素材等の種々の材料を接着する際に好適に使用できる。

【0028】

【実施例1】

以下、実施例及び比較例により本発明の効果を詳しく説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。なお、以下の説明において特に断りのない限り部および%は質量基準で表す。

【0029】

[実験例1]

内容積3リットルの反応器を用いて、窒素雰囲気中で、水95部にポリビニルアルコール(PVA 203:クラレ社製)1.8部とノニオン型乳化剤(エマルゲンA-90:ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル:花王社製)1.8部を60℃で溶解させた。このポリビニルアルコール/ノニオン型乳化剤水溶液を室温近くまで冷却した後、この中にクロロプレン単量体97部、メタクリル酸3部、オクチルメルカプタン0.3部を加えた。これを45℃に保持しながら亜硫酸ナトリウムと過硫酸カリウムを開始剤として用い、重合した。重合は重合熱の発生が無くなってから更に1時間放置し重合の終点とした。得られたポリクロロプレン系ラテックスに20%ジエタノールアミン水溶液を添加してpHを7に調製し、減圧加熱により濃縮し、固形分を50%と60%に調製した。

【0030】

〔接着剤組成物の製造〕

実験例1で得られたポリクロロプレン系ラテックス100部、粘着付与樹脂エマルジョン（荒川化学工業社製タマノールE-100）30部、及び酸化亜鉛分散体（大崎工業社製AZ-SW）1部（何れも固形分換算比率）を、スリーワンモータで攪拌混合し、接着剤組成物を作成した。

【0031】

〔ラテックスの粘度測定条件〕

ブルックフィールド粘度計を用いて、25℃、30rpmにて測定した。

〔スプレー試験〕

得られた接着剤のうち固形分50%のラテックスから調製した接着剤を用いてスプレー塗布の試験を行った。スプレー塗布の評価は、接着剤の塗布量、接着剤塗布の均一性等によって行った。

結果は、表1にまとめて表示した。

【0032】

〔刷毛塗り試験〕

次に得られた接着剤のうち固形分60%のラテックスから調製した接着剤を用いて、刷毛塗りによる試験を行った。

帆布（25×150mm）2枚各々に、300g（固形分）/m²の接着剤組成物を刷毛で塗布し、80℃雰囲気下9分間乾燥し、室温で1分放置後に塗布面を貼り合わせ、ハンドローラーで圧縮した。

〔初期剥離強度〕

貼り合わせた帆布を10分間放置後、引張り試験機を用い、引張り速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

〔常態剥離強度〕

貼り合わせた帆布を7日間放置後、引張り試験機を用い、引張り速度200mm/minで180°剥離強度を測定した。

〔耐水強度〕

貼り合わせた帆布を7日間放置後、水中に2日間浸漬した。取り出した帆布は

表面の水分を拭き取った後、直ちに引張り試験機を用い、引張り速度 200 mm/min で 180° 剥離強度を測定した。

試験の結果は、表 1 にまとめて記載した。

【0033】

【比較例】

実施例 1 でポリビニルアルコール 1.8 部とノニオン型乳化剤 1.8 部を用いたのに対し、ポリビニルアルコール 3.6 部とした以外は同様にして実験を行った。ただし、刷毛塗り試験は、固形分 60% のラテックスが得られなかったため 50% 品を用いて試験した。得られた結果は、表 1 にまとめた。

【0034】

【表1】

	実施例	比較例
乳化／分散剤 [質量部] PVA 203 エマルゲンA-90	1.8 1.8	3.6 -
ラテックス物性 固形分50%品 粘度 (mPa・s)	200	1,000
固形分60%品 粘度 (mPa・s)	1,700	濃縮途中クリーム状となり、濃縮不可。
スプレー試験 評価	良好	不良
刷毛塗り試験 初期強度 [N/mm] 常態強度 [N/mm] 耐水強度 [N/mm]	2.5 5.0 0.29	2.4 5.0 0.06

【0035】

【発明の効果】

以上の実施例と比較例の比較より、本発明によって得られたポリクロロプレン系ラテックスは、これまでのPVAを用いたノニオン型クロロプレン系ラテックスに比べ低粘度であり、高固形分化も可能である。そのため、塗工方法にも制限

が無く、また耐水性にも優れている。したがって、水系接着剤の原料として好適に用いることが可能である。

【書類名】 要約書**【要約】**

クロロプレン単独、またはクロロプレン及びクロロプレンと共重合可能な単量体を、ポリビニルアルコールとノニオン型乳化剤の存在下で乳化重合することを特徴とするポリクロロプレン系ラテックス組成物、及びその製造方法に関する。

【課題】

PVAを乳化／分散剤として用いたノニオン型ポリクロロプレン系ラテックスは従来より化学的、機械的安定性が良いことが知られていたが、高粘度となるため塗工方法に制限があり、高固形分化が困難である等の問題点があった。

【解決手段】

クロロプレン単独、またはクロロプレン及びクロロプレンと共重合可能な単量体を、ポリビニルアルコールとノニオン型乳化剤の存在下で乳化重合することによって、低粘度で高固形分化が可能なポリクロロプレン系ラテックス組成物を得ることが出来る。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-136182
受付番号	50300802245
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 5月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 5月14日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 3 6 1 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 9 6]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

氏 名

電気化学工業株式会社